

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 2 月 1 3 日
Date of Application:

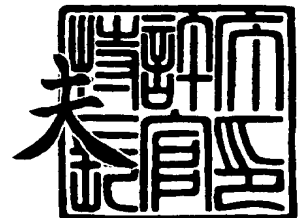
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 3 4 7 6 3
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 3 4 7 6 3]

出 願 人 富士写真フイルム株式会社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 0 月 2 2 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康



【書類名】 特許願

【整理番号】 FSP-03942

【提出日】 平成15年 2月13日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G11B 7/24

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県小田原市扇町 2 丁目 1 2 番 1 号 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 角田 毅

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県小田原市扇町 2 丁目 1 2 番 1 号 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 石田 寿男

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079049

【弁理士】

【氏名又は名称】 中島 淳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100084995

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 和詳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800120

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 光情報記録媒体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板上に記録層が形成され、該記録層上に接着層を介して透明シートが設けられた光情報記録媒体であって、

前記接着層の損失弾性率のピーク温度が 0°C 以下であり、前記接着層の 25°C における貯蔵弾性率($E1'$)と 80°C における貯蔵弾性率($E2'$)との比($E1'/E2'$)が2.0以下であることを特徴とする光情報記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、光情報記録媒体に関し、特にヒートモードによる光情報記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】

文字情報、画像情報、音声情報を大量に記録・再生するため、光情報記録媒体(例えば、DVD等)の記録密度の更なる向上が要請されつつある。特にデジタル・ハイ・ビジョンTV放送の録画に対応するため、光情報記録媒体の一層の高密度記録化の研究がなされている。

そのような中、青紫色レーザーが開発されて以来、この青紫色レーザーと高NAピックアップとを使用した光ディスクシステムの開発が検討されている。そして、「ISOM2000」によりソニー(株)が青紫色レーザーを使用した相変化記録媒体であるDVR-Blueシステムを発表した。DVR-Blueシステムにおける相変化記録媒体の層構成の特徴としては、レーザー光入射側にカバー層と呼ばれる厚さ 0.1mm の透明層が設けられていることが挙げられる。

【0003】

厚さ 0.1mm の透明層を形成する方法として、例えば、透明なシートを紫外線硬化樹脂や感圧性粘着剤等による接着層を介して貼り合わせることが提案されている(例えば、特許文献1～3参照)。

上記光情報記録媒体は、TV録画や、パーソナルコンピュータのデータストレージ等の用途で使用される。使用環境としては室温であることが多い。

しかし、実際に使用するドライブ内部は、その装置自身が発生する熱によりかなり高温になる場合がある。特に長時間、連続使用する場合にはドライブ内部の温度は40℃以上になる場合もある。当然、光ディスクはその温度変化を受けながら記録再生されることになり、温度変化による特性変化が少ないことが必要となる。

【0004】

一般に記録材料に使われる相変化材料や有機色素は、室温～100℃程度までの物性変化は少なく安定である。これに対し、カバー層を貼り合わせるために使用する紫外線硬化樹脂や感圧性粘着剤は、その温度範囲でガラス転移点(T_g)を持つものが多く、温度の上昇に伴い接着層の物性(硬さ)が変化するものが多い。使用環境における温度範囲で物性が変化すると、その温度範囲での記録特性が変化することになり安定な記録再生特性が得られない。特に記録材料に有機色素を使用した追記型光情報記録媒体は、記録部分の接着層が変形することにより得られる記録部分と未記録部分との反射率の差(変調度)を利用して高変調度を得る場合があり、硬さが異なると変形しやすさが異なり感度が違ってくることがある。

【0005】

【特許文献1】

特開2000-285520号公報

【特許文献2】

特開2002-8265号公報

【特許文献3】

特開2000-67468号公報

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

以上から、本発明は、使用環境における温度変化に影響を受けず、常に安定した記録再生特性を有する光情報記録媒体を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成すべく本発明者らは、接着層の種類、物性等についてを鋭意検討することにより、通常使用される温度範囲で安定な記録再生特性を得る光情報記録媒体を発明するに至った。

すなわち、本発明は、基板上に記録層が形成され、該記録層上に接着層を介して透明シートが設けられた光情報記録媒体であって、

前記接着層の損失弾性率のピーク温度が0℃以下であり、前記接着層の25℃における貯蔵弾性率($E1'$)と80℃における貯蔵弾性率($E2'$)との比($E1' / E2'$)が2.0以下であることを特徴とする光情報記録媒体である。

また、前記記録層は、有機色素を含有する層であることが好ましい。

【0008】

【発明の実施の形態】

本発明の光情報記録媒体は、基板上に記録層が形成され、該記録層上に接着層を介して透明シートが設けられた構成となっている。

具体的には、基板上に反射層、記録層、中間層、接着層が順次形成され、該接着層上に透明シートが設けられた構成等が挙げられる。

以下、上記構成を例に、本発明の光情報記録媒体について説明する。

【0009】

<基板>

基板としては、従来の光情報記録媒体の基板材料として用いられている各種の材料を任意に選択して使用することができる。

具体的には、ガラス；ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート等のアクリル樹脂；ポリ塩化ビニル、塩化ビニル共重合体等の塩化ビニル系樹脂；エポキシ樹脂；アモルファスポリオレフィン；ポリエステル；アルミニウム等の金属；等を挙げることができ、所望によりこれらを併用してもよい。

上記材料の中では、耐湿性、寸法安定性および低価格等の点から、ポリカーボネート、アモルファスポリオレフィンが好ましく、ポリカーボネートが特に好ましい。また、基板の厚さは、0.5～1.4mmとすることが好ましい。

【0010】

基板には、トラッキング用の案内溝またはアドレス信号等の情報を表わす凹凸（プレグループまたはグループという）が形成されている。より高い記録密度を達成するためにCD-RやDVD-Rに比べて、より狭いトラックピッチのプレグループが形成された基板を用いることが好ましい。

具体的には、プレグループのトラックピッチは、300～600nmであることが好ましい。また、プレグループの深さ（溝深さ）は、20～150nmであることが好ましい。

【0011】

なお、後述する反射層が設けられる側の基板表面には、平面性の改善、接着力の向上の目的で、下塗層を形成することが好ましい。

該下塗層の材料としては、例えば、ポリメチルメタクリレート、アクリル酸・メタクリル酸共重合体、スチレン・無水マレイン酸共重合体、ポリビニルアルコール、N-メチロールアクリルアミド、スチレン・ビニルトルエン共重合体、クロルスルホン化ポリエチレン、ニトロセルロース、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリオレフィン、ポリエステル、ポリイミド、酢酸ビニル・塩化ビニル共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート等の高分子物質；シランカップリング剤等の表面改質剤；を挙げることができる。

下塗層は、上記材料を適当な溶剤に溶解または分散して塗布液を調製した後、この塗布液をスピンコート、ディップコート、エクストルージョンコート等の塗布法により基板表面に塗布することにより形成することができる。下塗層の層厚は、一般に0.005～20 μ mの範囲にあり、好ましくは0.01～10 μ mの範囲である。

【0012】

<反射層>

反射層には、レーザ光に対する反射率が高い光反射性物質が用いられる。当該反射率としては、70%以上であることが好ましい。

反射率の高い光反射性物質としては、Mg、Se、Y、Ti、Zr、Hf、V

、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Ir、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Al、Ga、In、Si、Ge、Te、Pb、Po、Sn、Bi等の金属および半金属あるいはステンレス鋼を挙げることができる。これらの光反射性物質は単独で用いてもよいし、あるいは二種以上の組合せで、または合金として用いてもよい。

これらのうち好ましいものとしては、Cr、Ni、Pt、Cu、Ag、Au、Alおよびステンレス鋼が挙げられる。そして、さらに好ましくは、Au、Ag、Alあるいはこれらの合金が挙げられ、最も好ましくは、Au、Agあるいはこれらの合金が挙げられる。

【0013】

反射層は、前述した光反射性物質を蒸着、スパッタリングまたはイオンプレーティングすることにより基板（グルーブが形成されている面）上に形成することができる。反射層の層厚は、10～300nmとすることが好ましく、50～200nmの範囲とすることがより好ましい。

なお、当該反射層は、以下の記録層の反射率が十分大きい場合には必ずしも必要ではない。

【0014】

<記録層>

記録層は、基板のグルーブが形成された面（反射層が形成されている場合は当該反射層）上に形成される。

記録層は、有機色素を含有する層でも、相変化記録材料を含有する層（相変化記録層）でもよいが、明瞭なピットを形成しやすい点等を考慮すると、有機色素を含有する層であることが好ましい。

【0015】

前記有機色素としては、トリアゾール系化合物、フタロシアニン化合物、ポリフィリン系化合物、アミノプタジエン系化合物、メロシアニン化合物、シアニン系化合物等でこれらの少なくとも一種であることが好ましい。フタロシアニン化合物としては、アルコキシ置換体、スルホンアミド置換体、スルフォモイル置換体、スルホン酸置換体の少なくとも一種であることが好ましい。

【0016】

また、特開平4-74690号公報、特開平8-127174号公報、同11-53758号公報、同11-334204号公報、同11-334205号公報、同11-334206号公報、同11-334207号公報、特開2000-43423号公報、同2000-108513号公報、および同2000-158818号公報等に記載されている色素を併用することができる。

【0017】

記録層は、上記色素（有機物等）等の記録物質を、結合剤等と共に適当な溶剤に溶解して記録層塗布液を調製し、次いでこの記録層塗布液を基板もしくは基板上に形成された反射層上に塗布して塗膜を形成した後、乾燥することにより形成される。記録層塗布液中の記録物質の濃度は、0.01～15質量%の範囲であることが好ましく、0.1～10質量%の範囲であることがより好ましく、0.5～5質量%の範囲であることがさらに好ましく、0.5～3質量%の範囲であることが最も好ましい。

また、記録物質等を溶解処理する方法としては、超音波処理、ホモジナイザー、加温等の方法を適用することができる。

【0018】

記録層塗布液を調製する際の溶剤としては、酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、セロソルブアセテート等のエステル；メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトン等のケトン；ジクロルメタン、1,2-ジクロルエタン、クロロホルム等の塩素化炭化水素；ジメチルホルムアミド等のアミド；メチルシクロヘキサン等の炭化水素；テトラヒドロフラン、エチルエーテル、ジオキサン等のエーテル；エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノールジアセトンアルコール等のアルコール；2,2,3,3-テトラフルオロプロパノール等のフッ素系溶剤；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のグリコールエーテル類；等を挙げることができる。

【0019】

上記溶剤は使用する記録物質の溶解性を考慮して単独で、あるいは二種以上を

組み合わせて使用することができる。塗布液中にはさらに酸化防止剤、UV吸収剤、可塑剤、潤滑剤等各種の添加剤を目的に応じて添加してもよい。

【0020】

結合剤を使用する場合に、結合剤の例としては、ゼラチン、セルロース誘導体、デキストラン、ロジン、ゴム等の天然有機高分子物質；ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリイソブチレン等の炭化水素系樹脂；ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニル・ポリ酢酸ビニル共重合体等のビニル系樹脂；ポリアクリル酸メチル、ポリメタクリル酸メチル等のアクリル樹脂；ポリビニルアルコール、塩素化ポリエチレン、エポキシ樹脂、ブチラール樹脂、ゴム誘導体、フェノール・ホルムアルデヒド樹脂等の熱硬化性樹脂の初期縮合物等の合成有機高分子；等を挙げることができる。記録層の材料として結合剤を併用する場合に、結合剤の使用量は、一般に記録物質に対して0.01倍量～50倍量（質量比）の範囲にあり、好ましくは0.1～5倍量（質量比）の範囲にある。このようにして調製される塗布液中の記録物質の濃度は、一般に0.01～10質量％の範囲にあり、好ましくは0.1～5質量％の範囲にある。

【0021】

塗布方法としては、スプレー法、スピンコート法、ディップ法、ロールコート法、ブレードコート法、ドクターロール法、スクリーン印刷法等を挙げることができる。記録層は単層でも重層でもよい。また、記録層の厚さは、一般に20～500nmの範囲にあり、好ましくは30～300nmの範囲にあり、より好ましくは50～100nmの範囲にある。

また、塗布温度としては、23～50℃であれば特に問題はないが、好ましくは24～40℃、さらに好ましくは25～37℃である。

【0022】

記録層には、該記録層の耐光性を向上させるために、種々の褪色防止剤を含有させることができる。

褪色防止剤としては、一般的に一重項酸素クエンチャーが用いられる。一重項酸素クエンチャーとしては、既に公知の特許明細書等の刊行物に記載のものを利用することができる。

その具体例としては、特開昭58-175693号公報、同59-81194号公報、同60-18387号公報、同60-19586号公報、同60-19587号公報、同60-35054号公報、同60-36190号公報、同60-36191号公報、同60-44554号公報、同60-44555号公報、同60-44389号公報、同60-44390号公報、同60-54892号公報、同60-47069号公報、同63-209995号公報、特開平4-25492号公報、特公平1-38680号公報、および同6-26028号公報等の各公報、ドイツ特許350399号明細書、そして日本化学会誌1992年10月号第1141頁等に記載のものを挙げるができる。

【0023】

前記一重項酸素クエンチャー等の褪色防止剤の使用量は、記録するための化合物の量に対して、通常0.1～50質量%の範囲であり、好ましくは、0.5～45質量%の範囲、更に好ましくは、3～40質量%の範囲、特に好ましくは5～25質量%の範囲である。

【0024】

一方、記録層として相変化記録層を使用することもできる。相変化記録層は、レーザー光の照射によって結晶相と非晶相との相変化を繰り返すことができる材料からなる層である。

例えば、以下のような方法により結晶相と非晶相の相変化を繰り返すものが挙げられる。即ち、情報記録時は、集中したレーザー光パルスを短時間照射し、相変化記録層を部分的に熔融する。熔融した部分は熱拡散により急冷され、固化し、非晶状態の記録マークが形成される。また、消去時には、記録マーク部分にレーザー光を照射し、記録層の融点以下、結晶化温度以上の温度に加熱し、かつ除冷することによって、非晶状態の記録マークを結晶化し、もとの未記録状態に戻す。

【0025】

相変化記録層を構成する材料の具体例としては、Sb-Te合金、Ge-Sb-Te合金、Pd-Ge-Sb-Te合金、Nb-Ge-Sb-Te合金、Pd-Nb-Ge-Sb-Te合金、Pt-Ge-Sb-Te合金、Co-Ge-S

b-Te 合金、In-Sb-Te 合金、Ag-In-Sb-Te 合金、Ag-V-In-Sb-Te 合金、Ag-Ge-In-Sb-Te 合金、等が挙げられる。なかでも、多数回の書き換えが可能であることから、Ge-Sb-Te 合金、Ag-In-Sb-Te 合金が好ましい。

相変化記録層の層厚としては、10～50 nm とすることが好ましく、15～30 nm とすることがより好ましい

【0026】

以上の相変化記録層は、スパッタ法、真空蒸着法などの気相薄膜堆積法、等によって形成することができる。

【0027】

<中間層>

中間層は、上記記録層と後述する接着層との間に形成される任意の層である。記録層上に接着層を形成すると、接着層の接着剤もしくは粘着剤が記録層の有機物を溶解してしまうことがある。このような場合、中間層を設けることにより、接着剤等が記録層に直接接触することがなくなるため、記録層が接着剤もしくは粘着剤によって溶解されるのを防止することができる。

上記中間層の厚さは、1～300 nm が好ましく、3～110 nm がより好ましい。

【0028】

中間層を構成する材料としては、レーザー光を透過する材料であれば、特に制限はないが、誘電体であることが好ましく、より具体的には、ZnS、TiO₂、SiO₂、ZnS-SiO₂、GeO₂、Si₃N₄、Ge₃N₄、MgF₂、等の無機酸化物、窒化物、硫化物が挙げられ、なかでも ZnS-SiO₂、もしくは SiO₂ が好ましい。

【0029】

<接着層および透明シート>

透明シートは、光情報記録媒体内部を、化学的もしくは物理的变化から保護するために設けられる。

該透明シートは、記録層もしくは中間層上に接着剤もしくは粘着剤からなる接

着層を介して設けられる。

【0030】

ここで、透明シートを固着させるため接着層は、その損失弾性率のピーク温度（以下、「ピーク温度」ということがある）を0℃以下とする。0℃を超えると記録時に接着層の変形が小さくなり、変調度が小さくなってしまう。高変調度を得るには、当該ピーク温度は、-50～-15℃とすることが好ましく、-40～-25℃とすることがより好ましい。

また、接着層の25℃における貯蔵弾性率（ E_1' ）と80℃における貯蔵弾性率（ E_2' ）との比（ E_1' / E_2' 、以下、「貯蔵弾性率比」という）が2.0以下とする。当該貯蔵弾性率比が2.0を超えると、25℃のときと80℃のときの貯蔵弾性率の差が大きくなり、記録時の接着層の変形量が異なり、記録適性が変化してしまう。記録適性の変化を少なくすることを考慮して、貯蔵弾性率比は、1.5以下とすることが好ましく、1.0以下とすることがより好ましい。

以上のように、ピーク温度と貯蔵弾性率比とを上記所定の範囲とすることで、使用環境における温度変化に影響を受けず、常に安定した記録再生特性を有する光情報記録媒体とすることができる。

【0031】

接着層のピーク温度と貯蔵弾性率比とを上記所定の範囲とするには、これらの物性を有する接着剤もしくは粘着剤を接着層に使用することが好ましく、生産性や耐久性を考慮すると、粘着剤を使用することが好ましい。

接着剤としては、紫外線硬化樹脂等を使用することが好ましい。

【0032】

粘着剤としては、アクリル系、ゴム系、シリコン系等が挙げられるが、ポリマー設計の容易さ、耐久性および透明シートとの接着性等を考慮すると、アクリル系を使用することが好ましい。

アクリル系粘着剤は、粘着性を付与する主モノマー、内部凝集性を与える共重合性モノマー（コモノマー）、架橋点となり接着性にも寄与する官能性モノマーを主成分とし、凝集力を向上させるための架橋剤等が適宜添加される。

主モノマーとしては、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、イソオクチルアクリレート、イソノニルアクリレート等が挙げられる。

コモノマーとしては、酢酸ビニル、アクリルニトリル、アクリルアמיד、スチレン、メチルメタクリレート、メチルアクリレート等が挙げられる。

官能性モノマーとしては、メタクリル酸、アクリル酸等の不飽和一塩基酸、イタコン酸等の不飽和二塩基酸、ヒドロキシエチルメタアクリレート、ヒドロキシプロピルメタアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、アクリルアמיד、メチロールアクリルアמיד、グリシジルメタクリレート、無水マレイン酸等が挙げられる。

なお、コモノマーや官能性モノマーを含まず、複数種の主モノマーで構成される場合もある。

架橋剤としては、エポキシ系、イソシアネート系等を適宜使用することが可能で、これらはアクリル系共重合体100質量部当たり、0.1～10質量部添加することが好ましい。

【0033】

これらのモノマーから得られるアクリル系共重合体としては、主モノマーが30～90質量%以上、コモノマーが30～90質量%、官能性モノマーが0.1～10質量%であることが好ましく、これらに例えば、イソシアネート系の架橋剤等を加えて、アクリル系の粘着剤が得られる。上記アクリル系共重合体の架橋前の平均分子量は、10000～150000であることが好ましい。

アクリル系共重合体の組成および平均分子量を上記の範囲とすることで、既述の所望の貯蔵弾性率比およびピーク温度を有する接着層を形成し得る粘着剤とすることができる。

【0034】

当該接着剤もしくは粘着剤が既述の所望の貯蔵弾性率比およびピーク温度を有するかは、以下に説明するようにして行うことができる。

まず、測定温度範囲（例えば、-50～100℃程度）にガラス転移点（ T_g ）を持たない透明シート（例えば、厚さ7 μ mのポリエチレンテレフタレートフ

ィルム) 上に接着剤塗布液もしくは粘着剤塗布液 (もしくはUV硬化剤) を厚さ $50 \sim 80 \mu\text{m}$ 程度になるように流延する。

$50 \sim 60^\circ\text{C}$ で数時間乾燥後、 40°C に設定した乾燥機中で3日間放置し、架橋を行う。なお、UV硬化剤を使用する場合は、透明シートを被せる前に $50 \sim 60^\circ\text{C}$ で数時間乾燥後、上記透明シートを被せて、紫外線ランプを照射する。

【0035】

架橋した粘着剤上に上記と同じ透明シートを被せ、接着剤もしくは粘着剤を挟んだ3層構造のフィルムを作製する。

当該フィルムを所定の大きさ (例えば、長さ $5\text{ cm} \times$ 幅 3 mm) に切り抜き、自動動的粘弾性測定器 (例えば、RHEOVIBRON DDV-II-EA (東洋ボールドウィン製)) にて 25°C の貯蔵弾性率 E_1' と 80°C の貯蔵弾性率 E_2' を読みとり、貯蔵弾性率比 (E_1' / E_2') を求める。また、当該測定器により損失弾性率のピーク時の温度を求める。

【0036】

接着剤を使用して接着層を形成する場合は、まず、記録層上などの透明シート貼り合わせ面に接着剤を塗布する。その後、透明シートを被せてスピンコートして透明シートを貼り合わせ面に固着させる方法等を適用することができる。

一方、粘着剤を使用して接着層を形成する場合は、上記粘着剤が付与された透明シートを透明シート貼り合わせ面に貼り合わせる方法を適用することができる。

接着層の厚さは、 $5 \sim 50 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $10 \sim 30 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。

【0037】

透明シートの材料は、透明な材質であれば特に限定されないが、好ましくはポリカーボネート、三酢酸セルロース等であり、より好ましくは、 23°C $50\% \text{ RH}$ での吸湿率が 5% 以下の材料である。

また、透明シートの厚さは、好ましくは、 $50 \sim 95 \mu\text{m}$ であり、より好ましくは、 $70 \sim 90 \mu\text{m}$ である。透明シートの厚さが $50 \mu\text{m}$ 未満では、接着層の厚みが厚くなり、均一に塗布することが困難となり、厚みムラ $\pm 3 \mu\text{m}$ の規格を

満足することができなくなることがある。また、 $95\mu\text{m}$ を超えると、カバー層の厚さの規格 ($100\mu\text{m}$) を満足することが困難になることがある。

なお、「透明」とは、記録用レーザー光および再生レーザー光を透過する（透過率：90%以上）ほどに透明であることを意味する。

【0038】

次に、本発明の光情報記録媒体への情報の記録方法および記録した情報の再生方法について説明する。

光情報記録媒体への情報の記録は、例えば、次のようにして行われる。

まず、光情報記録媒体を定線速度にて回転させながら、透明シート側から記録用の 500nm 以下のレーザ光を照射する。

【0039】

記録層が、色素を含有する層である場合、このレーザ光の照射により、記録層がその光を吸収して局所的に温度上昇し、物理的あるいは化学的变化（例えば、ピットの生成）が生じてその光学的特性が変化する。この光学的特性の変化により、情報が記録される。

一方、記録層が相変化記録材料を含有する層である場合、このレーザ光の照射と急冷により、照射箇所が結晶学的な相変化（結晶状態から非晶質への変化）を起こし、情報が記録される。

【0040】

500nm 以下の発振波長を有するレーザ光源としては、例えば、 $390\sim 415\text{nm}$ の範囲の発振波長を有する青紫色半導体レーザ、中心発振波長約 430nm の青紫色 SHG レーザ等を挙げることができる。

また、記録密度を高めるために、ピックアップに使用される対物レンズの開口率 (NA) は 0.7 以上が好ましく、0.85 以上がより好ましい。

【0041】

一方、記録された情報の再生は、光情報記録媒体を上記と同一の定線速度で回転させながら、情報の記録に使用したレーザと同一波長もしくはそれ以下の波長のレーザ光を透明シート側から照射して、その反射光を検出することにより行うことができる。

【0042】

【実施例】

以下の実施例により、本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0043】

〔実施例 1〕

(粘着剤付き透明シートの作製)

1) 調液：

アクリル系共重合体 A (溶剤：酢酸エチル／トルエン＝1／1、以下同様) と
イソシアネート系架橋剤 (溶剤：酢酸エチル／トルエン＝1／1、以下、同様)
とを、アクリル系共重合体 A：イソシアネート系架橋剤が 100：1 (質量比)
となるように混合し、粘着剤塗布液 A を作製した。

なお、アクリル系共重合体 A の組成は下記表 1 の通りである。また、以下の実施例および比較例に使用されるアクリル系共重合体 B～E についても合わせて表 1 に示す。

【0044】

【表 1】

表1

	主モノマー (質量%)	モノマー (質量%)	官能性モノマー (質量%)	(質量%)
アクリル系共重合体A	n-ブチルアクリレート/2- エチルヘキシルアクリレート	40/30	メチルアクリレート	25
アクリル系共重合体B	n-ブチルアクリレート/2- エチルヘキシルアクリレート	30/30	メチルアクリレート	35
アクリル系共重合体C	n-ブチルアクリレート/2- エチルヘキシルアクリレート	25/25	メチルアクリレート	45
アクリル系共重合体D	n-ブチルアクリレート/2- エチルヘキシルアクリレート	50	酢酸ビニル	45
アクリル系共重合体E	n-ブチルアクリレート/2- エチルヘキシルアクリレート	50	酢酸ビニル	49
			アクリル酸、メタクリル酸	5
			アクリル酸、メタクリル酸	5
			アクリル酸、メタクリル酸	5
			アクリル酸、メタクリル酸	5
			アクリル酸、メタクリル酸	1

【0045】

2) 塗布・乾燥・巻取り：

ロール状に巻かれたポリエチレン性の離型フィルムを搬送しながら、粘着剤塗布液 A を連続的に、乾燥厚 $20\ \mu\text{m}$ になるように離型フィルムに塗布した。乾燥ゾーン (100°C) 中で乾燥させた直後、同じくロール状に巻かれて搬送されたポリカーボネートフィルム (帝人製ピュアエース、厚さ $80\ \mu\text{m}$ で片面に離型フィルムが設けられている) のポリカーボネート面と離型フィルムの粘着剤面とが貼り合わされるようにロール状に共巻した。共巻された状態で 23°C $50\% \text{RH}$ の条件で 72 時間保持した。

【0046】

3) 打ち抜き、水平保持：

作製する光情報記録媒体の基板と同一形状になるように、離型フィルムが貼り合わされたポリカーボネートフィルムを打ち抜いて、光情報記録媒体用の透明シートを作製した。

【0047】

(光情報記録媒体の作製)

厚さ 1.1mm 、直径 120mm のスパイラル状のグループ (100nm 、幅 120nm 、トラックピッチ 320nm) を有する射出成形ポリカーボネート樹脂 (帝人化成社製ポリカーボネート、商品名パンライト AD5503) 基板のグループを有する面上に、Ag をスパッタリングして 100nm の膜厚の反射層を形成した。

【0048】

その後、フタロシアニン系色素 A (商品名：オラゾールブルー GN、ciba スペシャリティケミカル社製) を 2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパノールに添加し、2 時間超音波処理を行って溶解し、色素塗布液を調製した。この色素塗布液を、スピンコート法により回転数を 300rpm から 4000rpm まで変化させながら 23°C $50\% \text{RH}$ の条件で、反射層上に塗布し、記録層 (厚さ 80nm) を形成した。

【0049】

23°C $50\% \text{RH}$ で 1 時間保存後、ZnS-SiO₂ を記録層上にスパッタリ

ングして、厚さ 5 nm の中間層を形成した。

中間層を形成した後、上記作製した粘着剤付き透明シートの剥離シートをはがして、ローラによる押し圧手段を使用し中間層上に透明シートを貼り合わせて、光情報記録媒体を作製した。

【0050】

〔実施例 2〕

アクリル系共重合体 B (溶剤: 酢酸エチル/トルエン) とイソシアネート系架橋剤 (溶剤: 酢酸エチル/トルエン) とを、100:1 (質量比) で混合し粘着剤塗布液 B を作製し、粘着剤塗布液 A の代わりに粘着剤塗布液 B を使用した以外は、実施例 1 と同様にして透明シートを作製し、光情報記録媒体を作製した。

【0051】

〔実施例 3〕

アクリル系共重合体 C (溶剤: 酢酸エチル/トルエン) とイソシアネート系架橋剤 (溶剤: 酢酸エチル/トルエン) とを、100:1 (質量比) で混合し粘着剤塗布液 C を作製し、粘着剤塗布液 A の代わりに粘着剤塗布液 C を使用した以外は、実施例 1 と同様にして透明シートを作製し、光情報記録媒体を作製した。

【0052】

〔実施例 4〕

厚さ 1.1 mm、直径 120 mm で、スパイラル状のグルーブ (ランド高さ 40 nm、幅 120 nm、トラックピッチ 0.3 μ m) を有する射出成形ポリカーボネート樹脂 (帝人化成社製ポリカーボネート、商品名パンライト AD5503) 基板のグルーブを有する面上に、反射層 (Ag: 厚さ 100 nm)、下部耐熱保護層 (ZnS-SiO₂: 厚さ 170 nm)、記録層 (AgInSbTe: 厚さ 25 nm)、上部耐熱保護層 (ZnS-SiO₂: 厚さ 35 nm) をこの順でスパッタ法により形成した。

その後、実施例 1 で作製した粘着剤付き透明シートをローラによる押し圧手段を使用して貼り合わせた。

【0053】

〔比較例 1〕

アクリル系共重合体D（溶剤：酢酸エチル／トルエン）とイソシアネート系架橋剤（溶剤：酢酸エチル／トルエン）とを、100：1（質量比）で混合し粘着剤塗布液Dを作製し、粘着剤塗布液Aの代わりに粘着剤塗布液Dを使用した以外は、実施例1と同様にして透明シートを作製し、光情報記録媒体を作製した。

【0054】

〔比較例2〕

アクリル系共重合体E（溶剤：酢酸エチル／トルエン）とイソシアネート系架橋剤（溶剤：酢酸エチル／トルエン）とを、100：1（質量比）で混合し粘着剤塗布液Eを作製し、粘着剤塗布液Aの代わりに粘着剤塗布液Eを使用した以外は、実施例1と同様にして透明シートを作製し、光情報記録媒体を作製した。

【0055】

〔比較例3〕

アクリル系共重合体E（溶剤：酢酸エチル／トルエン）とイソシアネート系架橋剤（溶剤：酢酸エチル／トルエン）とを、100：1（質量比）で混合し粘着剤塗布液Eを作製し、粘着剤塗布液Aの代わりに粘着剤塗布液Eを使用した以外は、実施例1と同様にして透明シートを作製し、光情報記録媒体を作製した。なお、硬化温度は比較例2より30℃程度高い温度とした。

【0056】

〔比較例4〕

厚さ1.1mm、直径120mmで、スパイラル状のグルーブ（深さ100nm、幅120nm、トラックピッチ320nm）を有する射出成形ポリカーボネート樹脂（帝人化成社製ポリカーボネート商品名パンライトAD5503）基板のグルーブを有する面上に、Agをスパッタリングして100nmの膜厚の反射層を形成した。

その後、フタロシアニン系色素A（商品名：オラゾールブルーGN、cibaスペシャルティケミカル社製）を2,2,3,3-テトラフルオロプロパノールと混ぜ2時間超音波処理を行って溶解し、色素塗布液を調製した。この色素塗布液をスピンコート法により回転数を300rpmから4000rpmまで変化させながら23℃50%RHの条件で、反射層上に塗布し、記録層を形成した。

・ 23℃50%RHで1時間保存後、ZnS・SiO₂を記録層上にスパッタリングして、厚さ5nmの中間層を形成した。

形成した中間層上に、UV硬化接着剤（大日本インキ化学社製SD-347、色素への溶解性0.05wt%）を、スピコート法により回転数100～300rpmとして塗布し、ポリカーボネートシート（帝人製ポリカーボネートシート：製品名ピュアエース、厚さ0.07mm）を重ね合わせ、その後回転数を300rpmから4000rpmまで変化させながら全面に接着剤を広げた後、UV照射ランプにて紫外線を照射して硬化させて、透明シートからなるカバー層を形成した。さらにカバー層上にUV硬化接着剤（大日本インキ化学社製ダイキュリアSD-661）を、スピコート法により回転数100～300rpmで塗布し、その後300rpmから4000rpmまで変化させながら全面に接着剤を広げた後、UV照射ランプにて紫外線を照射して硬化させ光情報記録媒体を作製した。なお、記録再生はグループ部（カバー層側からみて凹部）に行う。

【0057】

実施例1～4および比較例1～4で作製された光情報記録媒体について、接着層の貯蔵弾性率および損失弾性率の測定、並びに、光情報記録媒体の特性評価（キャリアノイズ比の測定）を行った。

結果を下記表2に示す。

【0058】

なお、貯蔵弾性率および損失弾性率の測定、並びに、特性評価は以下のようにして行った。

1) 接着層の貯蔵弾性率測定方法

- ・ 測定装置：自動動的粘弾性測定器 RHEOVIBRON DDV-II-EA（東洋ボールドウイン製）
- ・ 測定周波数：110Hz
- ・ 測定温度範囲：-100℃～100℃
- ・ 昇温速度：2℃/min
- ・ 測定サンプル調製方法

①測定温度範囲にガラス転移点（T_g）を持たない薄層フィルム（例えば、厚

さ $7\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートフィルム) 上に粘着剤塗布液 A ~ E (比較例 4 の場合は UV 硬化接着剤) を厚さ $50\mu\text{m}$ 程度になるように流延した。

② 50°C で 2 時間乾燥後、 40°C の Dry 中で 3 日間放置し、架橋を行った。なお、UV 硬化接着剤 (比較例 4) の場合は、 50°C で 2 時間乾燥後、同じフィルムを被せ、紫外線ランプにて紫外線照射を行った。

③ 架橋した粘着剤 (比較例 4 の場合は UV 硬化接着剤) 上に上記①と同じ薄層フィルムを被せ、粘着剤または UV 硬化接着剤を挟んだ 3 層構造のフィルムを作製した。

④ 上記③のフィルムを所定の大きさ (長さ 5cm × 幅 3mm) に切り抜き上記測定装置にて測定を行い、 25°C の時の貯蔵弾性率 E_1' と 80°C の時の貯蔵弾性率 E_2' を読みとって、 E_1' / E_2' を求めた。また、同時に損失弾性率のピークの時の温度を求めた。

【0059】

2) ディスク特性評価

ディスク特性評価としてのキャリヤノイズ比 (C/N) は、 25°C $50\% \text{RH}$ の室温条件および 45°C $20\% \text{RH}$ の高温条件の 2 つに分けて、以下のようにして、 C/N を測定した。

すなわち、作製した光情報記録媒体を 405nm レーザ、 $\text{NA} 0.85$ ピックアップを積んだ記録再生評価機 (パルステック社製: DDU1000) にてクロック周波数 66MHz 、線速 5.6m/s にて単一周波数の信号 ($2T = 0.13\mu\text{m}$) 記録、再生しスペクトルアナライザーにて C/N を測定した。

【0060】

【表 2】

表2	E''ピーク温度(°C)	E1' / E2' (—)	25°C50%RHでのC/N(dB)	45°C20%RHでのC/N(dB)
実施例1	-30	1.2	52 O	51 O
実施例2	-5	1.3	51 O	50 O
実施例3	-5	1.9	51 O	49 Δ
実施例4	-30	1.2	51 O	50 O
比較例1	5	1.3	40 x	39 x
比較例2	-5	2.2	51 O	39 x
比較例3	5	2.2	41 x	39 x
比較例4	10	2.1	39 x	39 x

【0061】

上記結果より、実施例1～4の光情報記録媒体では、接着層の損失弾性率のピーク温度および貯蔵弾性率比（E1' / E2'）を所定の範囲とすることで、使用温度によらず、良好なディスク特性が発揮された。

【0062】

【発明の効果】

以上、本発明によれば、使用環境における温度変化に影響を受けず、常に安定した記録再生特性を有する光情報記録媒体を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 使用環境における温度変化に影響を受けず、常に安定した記録再生特性を有する光情報記録媒体を提供する。

【解決手段】 基板上に記録層が形成され、該記録層上に接着層を介して透明シートが設けられた光情報記録媒体であって、

前記接着層の損失弾性率のピーク温度が 0°C 以下であり、前記接着層の 25°C における貯蔵弾性率 ($E1'$) と 80°C における貯蔵弾性率 ($E2'$) との比 ($E1' / E2'$) が 2.0 以下であることを特徴とする光情報記録媒体である。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 3 4 7 6 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 2 0 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社